

\*

L6 ANSWER 17 OF 33 HCA COPYRIGHT 2001 ACS

Full-text

AN 115:18282 HCA

TI Organic nonlinear optical material

IN Takeya, Yutaka; Matsuzawa, Hiroshi; Iwata, Kaoru

PA Teijin Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 24 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
	-----	---	-----	-----	-----
PI	JP 02254425	A2	19901015	JP 1989-74875	19890329
AB	The title nonlinear optical material is a salt or amide obtained by reacting an $\alpha$ -cyanocarboxylic acid contg. a conjugated double bond(s) with an optically active amine. The material has improved 2nd harmonic generation capability and is useful in optical switches, memories, and bistable devices.				

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-254425

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>

G 02 F 1/35

識別記号

5 0 4

庁内整理番号

7348-2H

④公開 平成2年(1990)10月15日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全24頁)

④発明の名称 有機非線形光学材料

②特 願 平1-74875

②出 願 平1(1989)3月29日

⑦発明者 竹 谷 豊 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター基礎研究室内  
 ⑦発明者 松 沢 博 志 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター基礎研究室内  
 ⑦発明者 岩 田 薫 東京都日野市旭が丘4丁目3番2号 帝人株式会社東京研究センター基礎研究室内  
 ⑦出 願 人 帝 人 株 式 会 社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号  
 ⑦代 理 人 弁 理 士 前 田 純 博

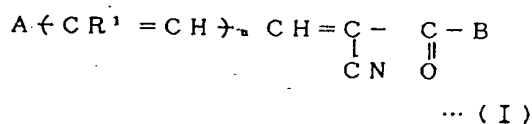
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

有機非線形光学材料

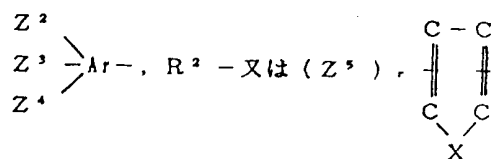
## 2. 特許請求の範囲

(1) 一般式(I)で表わされることを特徴とする非線形光学材料。



ここでR<sup>1</sup>は-H又は-CH<sub>3</sub>; nは0, 1,

2の整数を示し、AはZ<sup>1</sup>-Ar-



を示す。

Arは炭素数6~14の芳香族基を表わし、

Z<sup>1</sup>はH-, R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>N-, R<sup>7</sup>O-, R<sup>8</sup>S-, NC-, R<sup>9</sup>OCO-, R<sup>10</sup>COO-, O<sub>2</sub>N-, R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>NOC-, R<sup>13</sup>CO(R<sup>14</sup>)N-, 又はR<sup>15</sup>-の一種を表わす。  
 Z<sup>2</sup>, Z<sup>3</sup>, Z<sup>4</sup>の少くとも1個は-Hを示し、残りは各々独立にR<sup>16</sup>O-, R<sup>17</sup>R<sup>18</sup>N-, R<sup>19</sup>S-, O<sub>2</sub>N-, 或いは2個のR<sup>16</sup>がR<sup>20</sup>CH<でOと結ばれる基を表わす。  
 又、式中R<sup>2</sup>はH-又はC<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>のアルキル基を示し、R<sup>5</sup>~R<sup>20</sup>はH-又はC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>の炭化水素基を示す。

Z<sup>5</sup>は、H-, C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>のアルキル基、O<sub>2</sub>N-, R<sup>21</sup>O-, R<sup>22</sup>S-, NC-, 或いはR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>N-の一種を示す。

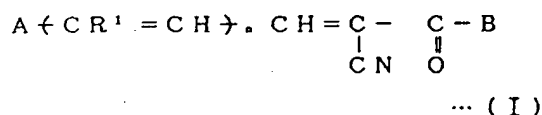
R<sup>21</sup>からR<sup>24</sup>はH-又はC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>の炭化水素基を示す。

Xは-S-, -O-, >NR<sup>25</sup>の一種を示し、rは0, 1, 2, 3の整数でR<sup>26</sup>はH-又はC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>の炭化水素基を示す。

Bは-OH・光学活性アミン、又は

-NR<sup>4</sup> Yで示される基を表わす  
 ここでR<sup>4</sup> は水素又は一重結合を示し、Yは  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>, CQ<sup>1</sup>Q<sup>2</sup>Q<sup>3</sup> (ここでpは  
 0又は1、Q<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> は各々異なり、  
 -H, C<sub>1</sub>~C<sub>5</sub> のアルキル基、フェニル基、  
 ナフチル基、-OH, -CH<sub>2</sub>OH, -CO  
 OR<sup>25</sup>, -CNR<sup>26</sup>R<sup>27</sup>, (R<sup>25</sup>~R<sup>27</sup>は  
 -H, 又はC<sub>1</sub>~C<sub>8</sub> の炭化水素基を示す)  
 或いはα-アミノ酸骨格からアミノ基を除いた  
 残基; 或いは-CQ<sup>4</sup>Q<sup>5</sup>Q<sup>6</sup>で、Q<sup>4</sup> 及  
 びQ<sup>5</sup> はQ<sup>1</sup>, Q<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup> と同一でQ<sup>6</sup> は  
 -(CH<sub>2</sub>)<sub>1-4</sub>を示し、1個の結合はR<sup>4</sup>  
 と結ばれるものであることを示す。

(2) 一般式(I)が



式中、R<sup>1</sup> はH-を示し、AはZ<sup>1</sup>-Ar-を  
 示す。  
 但し、Arは炭素数6~14の芳香族基を表わし、  
 Z<sup>1</sup> はH-, R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>N-, R<sup>7</sup>O-, R<sup>8</sup>  
 S-, NC-, R<sup>9</sup>OCO-, R<sup>10</sup>COO-,  
 O<sub>2</sub>N-, R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>NOC-, R<sup>13</sup>CO  
 (R<sup>14</sup>)N-, 又はR<sup>15</sup>-の一種を表わす。  
 Bは-OH・光学活性アミンを示し、光学活  
 性アミンは、2-アミノ-1-ブタノール、  
 1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ  
 -1-プロパノール、2-アミノ-1-(p  
 -ニトロフェニル)-1,3-プロパンジオー  
 ル、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1  
 -ベンジール-1-プロパノール、1-(N,  
 N-ジメチルアミノ)-1-フェニル-プロ  
 ピルアミンの一種を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の  
 非線形光学材料。

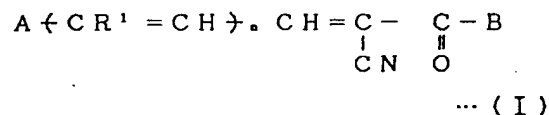
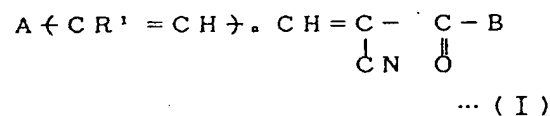
(4) 一般式(I)が

式中、R<sup>1</sup> はH-を示し、AはZ<sup>1</sup>-Ar-を  
 示す。

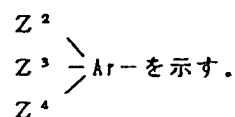
但し、Arは炭素数6~14の芳香族基を表わし、  
 Z<sup>1</sup> はH-, R<sup>5</sup>R<sup>6</sup>N-, R<sup>7</sup>O-, R<sup>8</sup>  
 S-, NC-, R<sup>9</sup>OCO-, R<sup>10</sup>COO-,  
 O<sub>2</sub>N-, R<sup>11</sup>R<sup>12</sup>NOC-, R<sup>13</sup>CO  
 (R<sup>14</sup>)N-, 又はR<sup>15</sup>-の一種を表わす。  
 Bは-OH・光学活性アミンを示し、光学活  
 性アミンは、1-フェニルエチルアミン、1  
 -α-ナフチルアミン、1-フェニル-2-  
 メチルエチルアミン、1-フェニル-2-ア  
 ミノプロパン、ブルシンを示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の  
 非線形光学材料。

(3) 一般式(I)が



式中、R<sup>1</sup> はH-を示し、Aは



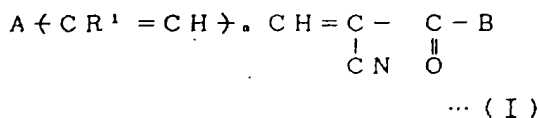
式中Arは炭素数6~14の芳香族基を示し、  
 Z<sup>2</sup>, Z<sup>3</sup>, Z<sup>4</sup> の少なくとも1個はH-を示  
 し、残りは各々独立に、C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>アルキル  
 基、R<sup>16</sup>O-, R<sup>17</sup>R<sup>18</sup>N-, R<sup>19</sup>S-,  
 O<sub>2</sub>N-基を表わす。

Bは、-OH・光学活性アミンを示し、光学  
 活性アミンは、2-アミノ-1-ブタノール、  
 1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ  
 -1-プロパノール、2-アミノ-1-(p  
 -ニトロフェニル)-1,3-プロパンジオー  
 ル、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1  
 -ベンジール-1-プロパノール、1-(N,  
 N-ジメチルアミノ)-1-フェニル-プロ  
 ピルアミンの一種を示す。

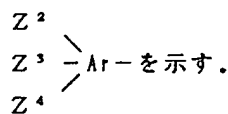
N-ジメチルアミノ-1-フェニル-プロピルアミンの一種を表わす。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

(5) 一般式(I)が、



式中、 $R^1$  は-Hを示し、Aは

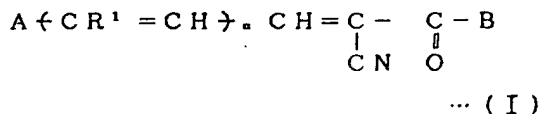


式中Arは炭素数6~14の芳香族基を示し、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ の少なくとも1個は-Hを示し、残りは各々独立に、 $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、 $R^{16}O-$ 、 $R^{17}R^{18}N-$ 、 $R^{19}S-$ 、 $O_2N-$ 基を表わす。

Bは、-OH・光学活性アミンを示し、光学

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

(7) 一般式(I)が



式中、 $R^1$  はH-を示し、Aは $Z^1 - \text{Ar-}$ を示す。

但し、Arは炭素数6~14の芳香族基を表わし、 $Z^1$ はH-、 $R^5R^6N-$ 、 $R^7O-$ 、 $R^8S-$ 、 $NC-$ 、 $R^9OCO-$ 、 $R^{10}COO-$ 、 $O_2N-$ 、 $R^{11}R^{12}NOC-$ 、 $R^{13}CO$  ( $R^{14}$ )N-、又は $R^{15}-$ の一種を表わす。

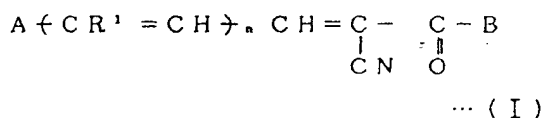
Bは-OH・光学活性アミンを示し、光学活性アミンは、 $\alpha$ -アミノ酸及びそれからの誘導体を表わす。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

活性アミンは、1-フェニルエチルアミン、1- $\alpha$ -ナフチルアミン、1-フェニル-2-メチルエチルアミン、1-フェニル-2-アミノプロパン、ブルシンの一種を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

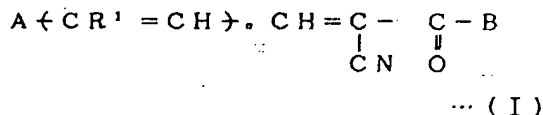
(6) 一般式(I)が



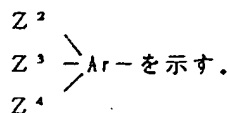
式中、 $R^1$  はH-を示し、Aは $Z^1 - \text{Ar-}$ を示す。

但し、Arは炭素数6~14の芳香族基を表わし、 $Z^1$ はH-、 $R^5R^6N-$ 、 $R^7O-$ 、 $R^8S-$ 、 $NC-$ 、 $R^9OCO-$ 、 $R^{10}COO-$ 、 $O_2N-$ 、 $R^{11}R^{12}NOC-$ 、 $R^{13}CO$  ( $R^{14}$ )N-、又は $R^{15}-$ の一種を表わす。Bは-NR<sup>4</sup>Yを示す。

(8) 一般式(I)が



式中、 $R^1$  は-Hを示し、Aは



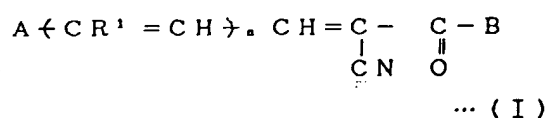
式中Arは炭素数6~14の芳香族基を示し、 $Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ の1つは水素又はC<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>のアルキル基を示し、残りはArの隣接位置同志を、ジオキシメチレン結合で結ばれる基を示す。

Bは-OH・光学活性アミン又は-NR<sup>4</sup>Yを示す。ここで光学活性アミンは、1-フェニルエチルアミン、1- $\alpha$ -ナフチルアミン、1-フェニル-2-メチルエチルアミン、1-フェニル-2-アミノプロパン、ブルシン、

2-アミノ-1-ブタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-(p-ニトロフェニル)-1,3-プロパンジオール、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ベンジール-1-プロパノール、1-(N,N-ジメチルアミノ)-1-フェニル-プロピルアミンの一種を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

(9)一般式(I)が



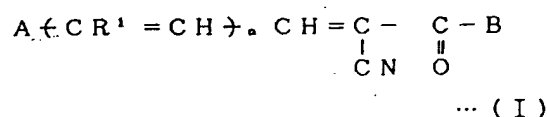
式中、 $R^1$ は $CH_3$ 、又は $H$ を示し、 $A$ は $H$ 又は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基を示す。

$B$ は $-OH$ ・光学活性アミンを示す。ここで光学活性アミンは、1-フェニルエチルアミ

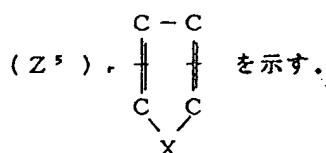
ン、1- $\alpha$ -ナフチルアミン、1-フェニル-2-メチルエチルアミン、1-フェニル-2-アミノプロパン、ブルシン、-アミノ-1-ブタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-(p-ニトロフェニル)-1,3-プロパンジオール、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ベンジール-1-プロパノール、1-(N,N-ジメチルアミノ)-1-フェニル-プロピルアミンの一種を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

(10)一般式(I)が



式中、 $R^1$ は $H$ を示し、 $A$ は



$Z^5$ は、 $H$ 、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、 $O_2N-$ 、 $R^{21}O-$ 、 $R^{22}S-$ 、 $NC-$ 、或いは $R^{23}R^{24}N-$ の一種を示す。 $R^{21}$ から $R^{24}$ は $H$ 、又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基を示す。

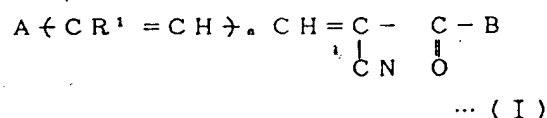
$X$ は、 $-S-$ 、 $-O-$ 、 $>NR^{20}$ の一種を示し、 $r$ は0、1、2、3の整数で、 $R^{20}$ は $H$ 又は $C_1 \sim C_8$ の炭化水素基を示す。

$B$ は $-OH$ ・光学活性アミン又は $-NR^4Y$ を示す。ここで光学活性アミンは、1-フェニルエチルアミン、1- $\alpha$ -ナフチルアミン、1-フェニル-2-メチルエチルアミン、1-フェニル-2-アミノプロパン、ブルシン、-アミノ-1-ブタノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノ

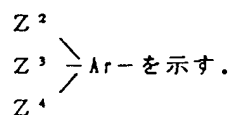
ール、2-アミノ-1-(p-ニトロフェニル)-1,3-プロパンジオール、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ベンジール-1-プロパノール、1-(N,N-ジメチルアミノ)-1-フェニル-プロピルアミン又は $\alpha$ -アミノ酸及びそれらの誘導体の一種を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

(11)一般式(I)が



式中、 $R^1$ は $H$ を示し、 $A$ は



式中 $Ar$ は炭素数6~14の芳香族基を示し、

$Z^2$ ,  $Z^3$ ,  $Z^4$  の少くとも1個は-Hを示し、残りは各々独立に  $C_1 \sim C_{10}$  アルキル基、 $R^{16}O-$ ,  $R^{17}R^{18}N-$ ,  $R^{19}S-$ ,  $O_2N-$  基を表わす。

Bは、 $-OH$ ・光学活性アミンを示し、光学活性アミンは $\alpha$ -アミノ酸及びそれからの誘導体を示す。

で表わされることを特徴とする請求項1記載の非線形光学材料。

### 3. 発明の詳細な説明

#### {技術分野}

本発明は、光データ/情報処理や光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは、光信号演算処理に用いられる光双安定素子などのための、第2高調波発生能を増大させた新規な非線形光学材料に関する。

詳しくは共役二重結合を有する $\alpha$ -シアノカルボン酸と光学活性アミンとを反応させて得られる塩からなる材料に関する。

#### {従来技術}

大きいなどの難点から、所望の光学素子を形成するのに大きな困難を伴うこと等の欠点があった。

近年、これらの無機系材料に対して有機物の応用が興味を持たれるようになってきた。これは、有機物の応答が主として $\pi$ 電子分極に準拠するために、非線形効果が大きく、且つ応答速度も大きいことが、確かめられ報告されている。例えば、エイシーエスシンボジュウムシリーズ233巻(ACS Symposium Series Vol. 233, 1983)シエムラ及びジスの編集によるノンリニア・オプティカルマテリアルズ・オブ・オーガニック・モレキュールズ・アンド・クリスタルズ(Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals, D.S. Chemla, and J. Zyss edited, Academic Press, 1987)等に数多くの研究例が報告されている。本発明で主として問題とする二次の非線形光学特性は、3階のテンソルであるので、分子、または、結晶で対称中心が存在すると顕在化しない。この理由のために、有機物の場合、分子レベルでは、大きな非線形光学効果を発現する構造を有し

非線形光学効果とは、例えば、レーザ光のような強い光電場を物質に印加した場合、その物質の電気分極応答が印加電場の大きさの単に一次に比例する関係から、印加電場の大きさの二次以上の高次の効果が表われることを指す。

二次の非線形光学効果には、入射光の波長を1/2の波長変換する第2高調波発生、一種類の波長の光を2種類の光に変換させるパラメトリック発振、逆に2種類の波長の光から1種類の波長の光を発現させる二次光混合、などがある。これらの諸特性から、非線形光学効果を有する材料は、将来的には、光データ/情報処理や光通信システムにおいて用いられる光スイッチ、光メモリ、あるいは、光信号演算処理に用いられる光双安定素子、光スイッチなどの素子として使用される可能性がある。

一般に、この分野においては、 $LiNbO_3$ を中心とする無機材料が研究検討されているが、無機材料は、その性能指数が余り大きくないこと、応答速度が小さい、形態加工性が良くない、吸湿性が

ていても、実用形態として第2高調波発生を用いるためには、結晶、あるいは、固体状にしなければならないが、そのように固体化の段階では反転対称性の構造が優先的に形成されることが多く、このために光学素子として非線形光学効果が発現されないという問題があった。

#### {目的}

本発明の最大の目的は、種々の非線形光学素子のための、第2高調波発生能を増大させた、分子分極能が高く、且つ反転対称性のない結晶性化合物を提供することにある。

#### {発明の開示}

一般に、第2高調波発生能は、分子内での分極が大きく、且つその分極の寄与が大きくなる長い共役系ほど大きくなるが、共役長さが長くなると吸収極大は長波長側に移り、入射光の1/2波長に対応することが起こる。その際、発生する第2高調波を吸収し、屈折率の変化する光損傷や、化学的に変性、あるいは、熱エネルギーの吸収により燃焼することがある。従って、単純に共役長さを延

長することは、有利でないことが多い。

そこで、発明者らは鋭意検討した結果、下記一般式(I)で示されるように同一炭素上にカルボキシル基、シアノ基のごとく電子吸収性の大きい基と、更に適当な長さの二重結合共役連鎖による双極子モーメントの増大をはかり、更には共役結合の他端に適宜芳香族又は脂肪族基を導入することで、極性の増大をはかることが可能となることを見出した。例えば、芳香族基としてベンゼンを用い、そのベンゼン核に種々の置換基を導入することで上に述べた各種の効果が相乗され、分子分極を増大させた化合物となり、環内の電子配置の移動効果の結果、大きな非線形性が期待される。

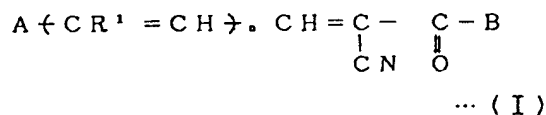
且つ、共役長さを適当に選ぶことで、例えば第2高調波光吸収による光損傷、又は物理的、化学的ダメージを低く抑えることができる。

しかしながら、実際にはその分子分極の大きさのためや、カルボン酸同志の水素結合の効果の結果などから反転対称中心を有する構造となり、第2高調波の発生は観測されないことが多い。一般

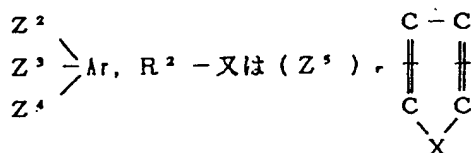
に、結晶構造を制御することは困難な技術であり、特に対称中心を崩すような結晶を作成するのは難しい。従って、分子レベルで大きな非線形感受率を有することが予測されながら、第2高調波発生材料としては有効でなくなる例が多い。

本発明者は鋭意研究の結果、上述の分極の高いカルボン酸に光学活性アミンを塩基性物質として用いることで、その光学活性の不整構造をカルボン酸塩として導入、あるいは光学活性アミンをアミド誘導体として導入した結果、反転対称中心のない構造を作成することができるのを見出し、本発明に到達した。この結果、分子レベルでの大きな非線形感受率を、そのまま結晶構造として発現させることができ、本技術分野への応用の寄与は大きいものと考えられる。

即ち本発明は、一般式(I)で表わされることを特徴とする非線形光学材料に関する。



ここで $R^1$ は $-H$ 又は $-CH_3$ 、 $n$ は0, 1, 2の整数を示し、 $A$ は $Z^1 - Ar -$ 、



を示す。

$Ar$ は炭素数6~14の芳香族基を表わし、 $Z^1$ は $H -$ 、 $R^5 R^6 N -$ 、 $R^7 O -$ 、 $R^8 S -$ 、 $NC -$ 、 $R^9 OCO -$ 、 $R^{10} COO -$ 、 $O_2 N -$ 、 $R^{11} R^{12} NOC -$ 、 $R^{13} CO (R^{14}) N -$ 、又は $R^{15} -$ ；の一種を表わす。

$Z^2$ 、 $Z^3$ 、 $Z^4$ の少なくとも1個は $-H$ を示し、残りは各々独立に $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、 $R^{16} O -$ 、 $R^{17} R^{18} N$ 、 $R^{19} S -$ 、 $O_2 N -$ 或いは2個の $R^{16}$ が $R^{20} CH$ で $O$ と結ばれる基を表わす。

又、式中 $R^2$ は $H -$ 又は $C_1 \sim C_{12}$ のアルキル基を示し、 $R^5 \sim R^{20}$ は $H -$ 又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基を示す。

$Z^5$ は、 $H -$ 、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、

$O_2 N -$ 、 $R^{21} O -$ 、 $R^{22} S -$ 、 $NC -$ 、或いは $R^{23} R^{24} N -$ の一種を示す。

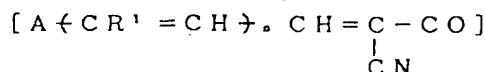
$R^{21}$ から $R^{24}$ は $H -$ 又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基を示す。

$X$ は $-S -$ 、 $-O -$ 、 $>NR^{26}$ の一種を示し、 $r$ は0, 1, 2, 3の整数で $R^{26}$ は $H -$ 又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基を示す。

$B$ は $-OH$ ・光学活性アミン、又は $-NR^4 Y$ で示される。

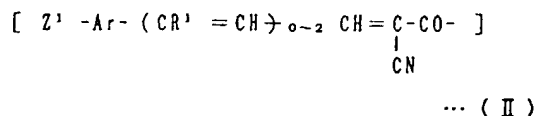
ここで $R^4$ は水素又は一重結合を示し、 $Y$ は $-(CH_2)_p$ 、 $CQ^1 Q^2 Q^3$ 、ここで $p$ は0又は1、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$ は各々異なり、 $-H$ 、 $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、 $-OH$ 、 $-CH_2 OH$ 、 $-COOR^{25}$ 、 $-CNR^{26} R^{27}$ 、( $R^{25} \sim R^{27}$ は $-H$ 、又は $C_1 \sim C_{10}$ の炭化水素基を示す)；或いは $\alpha$ -アミノ酸骨格からアミノ基を除いた残基；或いは $-CQ^4 Q^5 Q^6$ で、 $Q^4$ 及び $Q^5$ は $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$ と同一で $Q^6$ は $-(CH_2)_{1-4}$ を示し、1個の結合は $R^4$ と結ばれるものであることを示す。

かかる、化合物群 (I) の基本骨格のうち、



残基を、以下の (II) ~ (VI) の残基に分割して示すことができる。

一般式 (II)



一般式 (II) において、 $R^1$  が H,  $Z^1$  が  $R^5R^6N$ ,  $R^7O-$ ,  $R^8S-$ ,  $NC-$ ,  $O_2N-$ ,  $R^9OCO-$ ,  $R^{10}COO-$ ,  $R^{11}R^{12}NOC-$ ,  $R^{13}CO(R^{14})N-$ , 又は  $R^{15}-$ , ( $R^5 \sim R^{15}$  は、水素又は  $C_1 \sim C_{20}$  の炭化水素基を示す) であり、Ar は  $C_5 \sim C_{14}$  の炭素を含む芳香族基である。これらの官能基は、分子構

造内での分極を増幅し、第2高調波発生能の増大に寄与する。かかる観点から、置換位置は  $-CH=CH-$  に対して1,4位、または2,6位のようにp-位、または、ペリ位に有することが最も望ましいが、分極の増大効果があれば必ずしも本置換位置のみが有効であることではない。

かかる残基 (II) を基本骨格とするカルボン酸としては、

3-フェニル-2-シアノプロベン酸、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-アミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ジプロピルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ジブチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-モノメチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-モノエチルアミノフェニル)-2-シアノプロベン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、  
3-(p-メトキシフェニル)-2-シアノプロ

ベン酸、3-(p-エトキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-プロピルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ブチルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ペンチルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-n-ヘキシルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-デカノキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

3-(p-メチルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-エチルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-プロピルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ブチルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-n-ペンチルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-n-ヘキシルチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-デカンチオフェニル)-2-シアノプロベン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、  
3-(p-シアノフェニル)-2-シアノプロベ

ン酸、3-(m-シアノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(o-シアノフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-メチルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-エチルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-プロピルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

3-(p-アセチルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-プロピオニルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ブタノイルオキシフェニル)-2-シアノプロベン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、  
3-(p-ニトロフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(m-ニトロフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(o-ニトロフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ジメチルアミドフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ジエチルアミドフェニル)-2-シアノプロベン酸、3-(p-ジプロピルアミドフェニル)-2-シ



アノアロベン酸、3-(p-ジブチルアミドフェニル)-2-シアノアロベン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

3-(p-アセチルアミノフェニル)-2-シアノアロベン酸、3-(p-アロビオニルアミノフェニル)-2-シアノアロベン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

3-(p-メチルフェニル)-2-シアノアロベン酸、3-(p-エチルフェニル)-2-シアノアロベン酸、3-(p-プロピルフェニル)-2-シアノアロベン酸、3-(p-ブチルフェニル)-2-シアノアロベン酸、3-(p-n-ペンチルフェニル)-2-シアノアロベン酸、3-(p-n-ヘキシルフェニル)-2-シアノアロベン酸、3-(p-デカンフェニル)-2-シアノアロベン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体で表わされる置換フェニル 2-シアノアロベン酸誘導体、

2-シアノ-5-フェニル 2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ジメチルアミノフェニル)

2-シアノ-5-(p-プロピルチオフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルチオフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

2-シアノ-5-(p-シアノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

2-シアノ-5-(p-メチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-プロピルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルオキシカルボニルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

2-シアノ-5-(p-ニトロフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

2-シアノ-5-(p-ジメチルアミドフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-

-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ジエチルアミノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、-シアノ-5-(p-ジプロピルアミノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ジブチルアミノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-モノメチルアミノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-アミノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

2-シアノ-5-(p-メチルオキシフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルオキシフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-プロピルオキシフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルオキシフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、2-シアノ-5-(p-メチルチオフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルチオフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、

-ジエチルアミドフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ジプロピルアミドフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ジブチルアミドフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-モノメチルアミドフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-アミドフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

2-シアノ-5-(p-アセチルアミノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-アロビオニルアミノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、2-シアノ-5-(p-メチルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-エチルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-プロピルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(p-ブチルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、及びそれらの、m-, o-置換誘導体、

で表わされる置換フェニル 2-シアノ-2,4-  
ヘンタジエン酸誘導体、

2-シアノ-7-フェニル-2,4,6-ヘプタトリ  
エン酸、2-シアノ-7-(p-ジメチルアミノ  
フェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シ  
アノ-7-(p-ジエチルアミノフェニル)-2,  
4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-  
ジプロピルアミノフェニル)-2,4,6-ヘプタ  
トリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジブチルア  
ミノフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-  
シアノ-7-(p-モノメチルアミノフェニル)  
-2,4,6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-  
-, o-置換誘導体、

2-シアノ-7-(p-メチルオキシフェニル)  
-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-  
(p-エチルオキシフェニル)-2,4,6-ヘプタ  
トリエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルオ  
キシフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-  
シアノ-7-(p-ブチルオキシフェニル)-  
2,4,6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-、

o-置換誘導体、

2-シアノ-7-(p-メチルチオフェニル)-  
2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-  
(p-エチルチオフェニル)-2,4,6-ヘプタト  
リエン酸、2-シアノ-7-(p-プロピルチオ  
フェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シ  
アノ-7-(p-ブチルチオフェニル)-2,4,6-  
ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-、o-  
置換誘導体、

2-シアノ-7-(p-シアノフェニル)-2,4,  
6-ヘプタトリエン酸、及びそのm-、o-置  
換誘導体、

2-シアノ-7-(p-メチルオキシカルボニル  
フェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シ  
アノ-7-(p-エチルオキシカルボニルフェニ  
ル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-  
7-(p-プロピルオキシカルボニルフェニル)  
-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-  
(p-ブチルオキシカルボニルフェニル)-2,4,  
6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-、o

-置換誘導体、

2-シアノ-7-(p-アセチルオキシフェニル)  
-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-  
(p-プロピオニルオキシフェニル)-2,4,6-  
ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ブタ  
ノイルオキシフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエ  
ン酸、及びそれらの、m-、o-置換誘導体、2-  
シアノ-7-(p-ジメチルアミドフェニル)  
-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-  
(p-ジエチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘプ  
タトリエン酸、2-シアノ-7-(p-ジプロピ  
ルアミドフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、  
2-シアノ-7-(p-ジブチルアミドフェニル)  
-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-  
(p-モノメチルアミドフェニル)-2,4,6-ヘ  
プタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-モノエ  
チルアミドフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン  
酸、及びそれらの、m-、o-置換誘導体、

2-シアノ-7-(p-ニトロフェニル)-2,4,  
6-ヘプタトリエン酸、及びそのm-、o-置

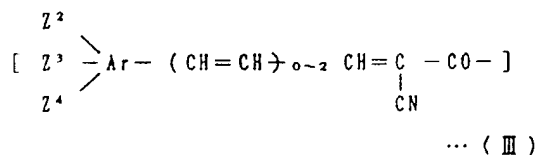
換誘導体、

2-シアノ-7-(p-メチルフェニル)-2,4,  
6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(p-  
エチルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、  
2-シアノ-7-(p-プロピルフェニル)-2,  
4,6-ヘプタトリエン酸、及びそれらの、m-、  
o-置換誘導体、

で表わされるフェニル置換 2,4,6-ヘプタトリ  
エン酸誘導体

等を挙げることができる。

更なる好ましい残基として、一般式(Ⅲ)を示  
すことができる。



ここで、Arは炭素数6~14の芳香族基を表わし、  
Z<sup>2</sup>、Z<sup>3</sup>、Z<sup>4</sup>の少くとも1個は-Hを示し、

残りは各々独立にH-, C<sub>1</sub> ~ C<sub>8</sub>のアルキル基、R<sup>16</sup>O-, R<sup>17</sup>R<sup>18</sup>N-, R<sup>19</sup>S-, O<sub>2</sub>N-を示す。

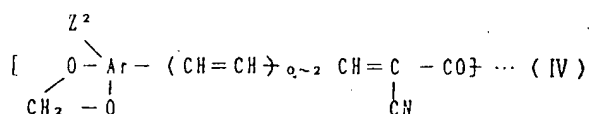
かかる残基(Ⅲ)を基本骨格にするカルボン酸として、3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(3,4-ジエトキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(3,4-ジプロピルオキシフェニル)-1-シアノプロペン酸、3-(2,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(2,4-ジエトキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(2,4-ジプロピルオキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(3,4-ジメチルチオフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(3,4-ジエチルチオフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(3,4-ジプロピルチオフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(2,4-ジメチルチオフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(2,4-ジエチルトキシフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(2,4-ジプロピルチオフェニル)-2-シアノプロベ

ン酸、3-(3,4-ジメチルアミノフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(3,4-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノ-1-プロペン酸、3-(3,4-ジプロピルアミノフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(2,4-ジメチルフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(2,4-ジエチルアミノフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(2,4-ジプロピルアミノフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(3,4-ジニトロフェニル)-2-シアノプロペン酸、3-(2,4-ジニトロフェニル)-2-シアノプロペン酸、5-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(3,4-ジエトキシフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(3,4-ジプロピルオキシフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(2,4-ジメチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(2,4-ジエチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(2,4-ジプロピルチオフェニル)-2-シアノ-2,

4-ペンタジエン酸、5-(3,4-ジメチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(3,4-ジエチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(3,4-ジプロピルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(2,4-ジメチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(2,4-ジエチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(2,4-ジプロピルチオフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(3,4-ジニトロフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、5-(2,4-ジニトロフェニル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸、7-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(3,4-ジエトキシフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(3,4-ジプロピルオキシフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(2,4-ジメチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(2,4-ジエチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(2,4-ジプロピルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(2,4-ジメチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(2,4-ジエチルトキシフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(2,4-ジプロピルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(2,4-ジ

エチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(2,4-ジプロピルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(3,4-ジメチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(3,4-ジエチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、6-(3,4-ジプロピルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(2,4-ジメチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(2,4-ジエチルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(2,4-ジプロピルチオフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、6-(3,4-ジニトロフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸、7-(2,4-ジニトロフェニル)-2-シアノ-2,4,6-ヘキサトリエン酸等を挙げることができる。

別の好ましい残基として一般式(Ⅳ)がある。

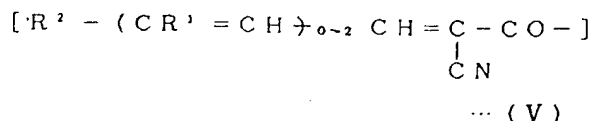


ここで $Z^2$ はH-または $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基を表わし、Arは炭素数6~14の芳香族基を示す。

かかる一般式(IV)を基本骨格とするカルボン酸として、

3-(3,4-ジオキシメチレンフェニル)-2-シアノプロペン酸、2-シアノ-5-(3,4-ジオキシメチレンフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-7-(3,4-ジオキシメチレンフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、3-(3,4-ジオキシメチレン-6-プロピルフェニル)-2-シアノプロペン酸、2-シアノ-5-(3,4-ジオキシメチレン-6-プロピルフェニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-7-(3,4-ジオキシメチレン-6-プロピルフェニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、等のビペロノイル誘導体を挙げる事ができる。

更に別の残基として、一般式(V)を示すことができる。



ここで、 $\text{R}^1$ はH-または $\text{CH}_3$ -、 $\text{R}^2$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のアルキル基を示す。

かかるカルボン酸としては、

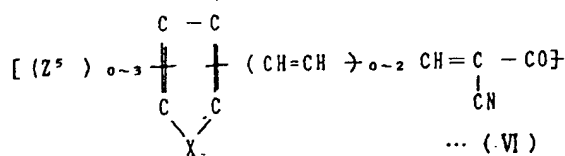
3-フェニル-2-シアノプロペン酸、3-(n-プロピル)-2-シアノプロペン酸、3-(エチル)-2-シアノプロペン酸、3-(メチル)-2-シアノプロペン酸、3-(n-ブチル)-2-シアノプロペン酸、3-(n-ペンチル)-2-シアノプロペン酸で表わされる3-アルキル置換 2-シアノプロペン酸誘導体  
2-シアノ-5-メチル-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(n-プロピル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(n-ブチル)-

2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(n-ペンチル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(n-ヘキシル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(n-ヘプチル)-2,4-ペンタジエン酸で表わされる5-アルキル置換 2,4-ペンタジエン酸誘導体  
2-シアノ-5-メチル-2,4-ヘキサジエン酸、2-シアノ-5-(n-プロピル)-2,4-ヘキサジエン酸、2-シアノ-5-(n-ブチル)-2,4-ヘキサジエン酸、2-シアノ-5-(n-ペンチル)-2,4-ヘキサジエン酸、2-シアノ-5-(n-ヘキシル)-2,4-ヘキサジエン酸、2-シアノ-5-(n-ヘプチル)-2,4-ヘキサジエン酸で表わされる5-アルキル置換 2,4-ヘキサジエン酸誘導体  
2-シアノ-7-(メチル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-プロピル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-ブチル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-ペンチル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-ヘキシル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-ヘプチル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸で表わされる7-アルキル置換 2,4,6-ヘプタトリエン酸誘導体

2-シアノ-7-(n-ヘキシル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-ヘプチル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸で表わされる7-アルキル置換 2,4,6-ヘプタトリエン酸誘導体  
2-シアノ-5-(メチル)-7-(メチル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-5-(メチル)-7-(n-プロピル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-5-(メチル)-7-(n-ブチル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-5-(メチル)-7-(n-ペンチル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-5-(メチル)-7-(n-ヘキシル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-5-(メチル)-7-(n-ヘプチル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸で表わされる7-アルキル置換、5-メチル-2,4,6-ヘプタトリエン酸誘導体、  
2-シアノ-7-(メチル)-2,4,6-オクタトリエン酸、2-シアノ-7-(n-プロピル)-2,4,6-オクタトリエン酸、2-シアノ-7-

(*n*-ブチル)-2,4,6-オクタトリエン酸、2-シアノ-7-(*n*-ペンチル)-2,4,6-オクタトリエン酸、2-シアノ-7-(*n*-ヘキシル)-2,4,6-オクタトリエン酸、2-シアノ-7-(*n*-ヘプチル)-2,4,6-オクタトリエン酸で表わされる7-アルキル置換 2,4,6-オクタトリエン酸誘導体等を挙げることができる。

別の好ましい態様として、一般式 (VI) で表わされる残基がある。



ここで  $Z^5$  は、 $\text{H}-$ 、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  のアルキル基、 $\text{O}_2\text{N}-$ 、 $\text{R}^{21}\text{O}-$ 、 $\text{R}^{22}\text{S}-$ 、 $\text{NC}-$ 、あるいは  $\text{R}^{23}\text{R}^{24}\text{N}-$  の一種を示す。 $\text{R}^{21}$  から  $\text{R}^{24}$  は  $\text{H}-$ 、または  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  の炭化水素基を示す。

$\text{X}$  は  $-\text{S}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $>\text{NR}^{26}$  の一種を示し、

(5-ニトロ 3-フリル)-2-シアノプロベン酸、3-(5-ニトロ 2-チエニル)-2-シアノプロベン酸、3-(5-ニトロ 3-チエニル)-2-シアノプロベン酸、3-(5-クロロ 3-インドリル)-2-シアノプロベン酸等の3-(ヘテロ基含有五員環)置換 2-シアノプロベン酸類、

2-シアノ-5-(3-チエニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(2-チエニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(2-ピロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(3-ピロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(2-フリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(3-フリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(2-インドリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(3-インドリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(*N*-メチル 3-ピロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(*N*-メチル 2-ピロリル)-2,4-ペン

$\text{R}^{26}$  は  $\text{H}-$ 、または  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$  の炭化水素基を示す。

このようなヘテロ基含有残基 (VI) を基本骨格とするカルボン酸として、

3-(3-チエニル)-2-シアノプロベン酸、3-(2-チエニル)-2-シアノプロベン酸、3-(3-ピロリル)-2-シアノプロベン酸、3-(3-フリル)-2-シアノプロベン酸、3-(2-フリル)-2-シアノプロベン酸、3-(2-インドリル)-2-シアノプロベン酸、3-(3-インドリル)-2-シアノプロベン酸、3-(*N*-メチル 3-ピロリル)-2-シアノプロベン酸、3-(*N*-メチル 2-ピロリル)-2-シアノプロベン酸、3-(*N*-エチル 3-ピロリル)-2-シアノプロベン酸、3-(*N*-エチル 2-ピロリル)-2-シアノプロベン酸、3-(*N*-ブチル 3-ピロリル)-2-シアノプロベン酸、3-(*N*-ブチル 2-ピロリル)-2-シアノプロベン酸、3-(5-ニトロ 2-フリル)-2-シアノプロベン酸、3-

タジエン酸、2-シアノ-5-(*N*-エチル 3-ピロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(*N*-エチル 2-ピロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(*N*-ブチル 3-ピロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(*N*-ブチル 2-ピロリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-ニトロ 2-フリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-ニトロ 3-フリル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-ニトロ 2-チエニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-ニトロ 3-チエニル)-2,4-ペンタジエン酸、2-シアノ-5-(5-クロロ 3-インドリル)-2,4-ペンタジエン酸等の5-(ヘテロ基含有五員環)置換 2,4-ペンタジエン酸誘導体、

2-シアノ-7-(3-チエニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(2-チエニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(3-ピロリル)-2,4,6-ヘプタトリエン

酸、2-シアノ-7-(2-ピロリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(3-フリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(2-フリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(3-インドリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(2-インドリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(N-メチル 3-ピロリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(N-メチル 2-ピロリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(N-エチル 3-ピロリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(N-エチル 2-ピロリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(N-ブチル 3-ピロリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(N-ブチル 2-ピロリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(5-ニトロ 2-フリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(5-ニトロ 3-フリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、

2-シアノ-7-(5-ニトロ 2-チエニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(5-ニトロ 3-チエニル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸、2-シアノ-7-(5-クロロ 3-インドリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸等で表わされる7-(ヘテロ基含有五員環)置換-2,4,6-ヘプタトリエン酸誘導体が挙げられる。

かかる各種カルボン酸グループ(A-1)~(A-5)のいずれについてもこれらの共役カルボン酸の二重結合の相互の位置は、トランス体になっていることが構造上安定で、且つ非線形光学効果を効率よく発現するうえで好ましいが、これに限定されるものではない。

本発明におけるBとしては、-OH・光学活性アミン塩を示すものが先ず挙げられる。

ここで光学活性アミン種としては、以下の3つのグループに分けられる。

グループ(B-1)に属する光学活性アミンとしては、1-フェニルエチルアミン、1- $\alpha$ -ナフチルアミン、1-フェニル-2-メチルエチルアミ

ン、1-フェニル-2-アミノプロパン、ブルシンがある。

このアミン群からの塩はSHG発光能がかなり大きく、成形性が容易である利点を有する。

又、グループ(B-2)に属する光学活性アミンとしては、2-アミノ-1-プロパノール、1-アミノ-2-プロパノール、2-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-1-(p-ニトロフェニル)-1,3-プロパジオール、2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ベンジール-1-プロパノール、1-(N,N-ジメチルアミノ)-1-フェニル-プロピルアミンがある。

このアミン群からの塩は、SHG発光能が比較的大きく、レーザ光耐損傷性に優れている利点を有し、長時間のレーザ光の露光に対しても燃焼・炭化のような物理的損傷を受けにくい傾向にある。

第3のグループ(B-3)に属する光学活性アミンとしては、光学活性な $\alpha$ -アミノ酸、または、光学活性な $\alpha$ -アミノ酸の誘導体が好適に選ばれる。該アミノ酸は、光学活性であれば、L-体でもD-

-体でもいずれでもよい。

本発明に用いられる $\alpha$ -アミノ酸誘導体は、そのカルボン酸残基が炭素数1から20までの炭化水素エステル基、または炭素数1から20までの炭化水素の1級、または2級アミド基であることが望ましい。特に、酸性アミノ酸では、カルボン酸基が複数存在するので、そのいずれをも変性することが望ましい。一方、塩基性アミノ酸では、上記共役カルボン酸と造塩しうるアミノ基が、複数個存在するために、そのうちの一部がアミド基、イミド基、ウレタン基で変性されていてもかまわない。また、 $\alpha$ -アミノ酸は、分子内で造塩することがあり、特に、塩基性アミノ酸の場合は、分子内造塩の結果、塩基性のアミノ残基を塩形成に有利に用いられる。

かかるアミン群(B-1)~(B-3)は、いずれも塩基性が強く、容易にカルボン酸と安定な塩を形成する。塩の形成は、通常の中和反応によればよく、溶液、固相、何れの状態でもよい。

光学活性の純度を維持するためには、余り高温

で行うのは好ましくなく、塩形成の発熱を抑制する工夫が望ましい。塩の形成により溶解性は、出発材料と大幅に異なることが多く、塩形成の存在を容易に確認でき、且つ精製も容易である。

かくして得られたカルボン酸の光学活性アミン塩は、結晶の形態をとり、成形性に優れ、結晶形態そのまま、あるいは、固溶体として各種素子に賦形することが可能であり、非線形光学応用分野に適用することができる。

更に異なる好ましいBとしては、 $-NR^4Y$ で示されるアミド誘導体がある。

ここで $R^4$ は、水素または一重結合を示し、Yは $-(CH_2)_p$ 、 $CQ^1Q^2Q^3$ （ここでpは0または1であり、 $Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$ は各々異なり、 $-H$ 、 $C_1\sim C_5$ のアルキル基、フェニル基、ナフチル基、 $-OH$ 、 $-CH_2OH$ 、 $-COOR^{25}$ 、 $-CNR^{26}R^{27}$ 、( $R^{25}\sim R^{27}$ は $-H$ 、または $C_1\sim C_5$ の炭化水素基を示す)）；あるいは、 $\alpha$ -アミノ酸骨格から、アミノ基を除いた残基；あるいは $-CQ^4Q^5Q^6$ で、 $Q^4$ 及び $Q^5$ は

$Q^1$ 、 $Q^2$ 、 $Q^3$ と同一で $Q^6$ は $-(CH_2)_p$ 、 $1\sim 4$ を示し、1個の結合は $R^4$ と結ばれるものであることを示す。

かかる一般式Yは、以下のように4群に分けることができる。

即ち、 $p=0$ の場合の $\alpha$ -キラルアミン誘導体群であり、かかる $\alpha$ -キラル置換アルキル1級アミンとしては、1-メチルプロピルアミン、1-エチルプロピルアミン、1-メチルブチルアミン、1-メチルペンチルアミン、1-フェニルエチルアミン、1-( $\alpha$ -ナフチル)エチルアミン、1-(ヒドロキシメチル)プロピルアミン、等のような化合物を例示することができる。

又、 $p=1$ の場合、 $\beta$ -キラルアミン誘導体群であり、かかる $\beta$ -キラル置換1級アルキルアミンとしては、2-メチルブチルアミン、2-メチルペンチルアミン、2-フェニルプロピルアミン、2-( $\alpha$ -ナフチル)プロピルアミン、2-ヒドロキシブチルアミン、等のような化合物を挙げることができる。

$\alpha$ -アミノ酸並びにその誘導体群については、その各種アミノ酸のカルボキシル基は、エステル基、アミド基等に変性していることが望ましい。かかる例としては、 $\alpha$ -アミノ酸メチルエステル、エチルエステル等のアルキルエステル、 $\alpha$ -アミノ酸アミド、 $\alpha$ -アミノ酸アニリド、あるいは、同一、または異なる $\alpha$ -アミノ酸からのペプチドであっても構わない。このペプチドの場合でもカルボキシル末端は、酸構造でないようにすることが必須である。2級アミノ $\alpha$ -アミノ酸として、アロリンが好適に用いられる。

最後の好ましい一般式Yとして、 $-(CH_2)_p$ の環状化合物として、L-アロリンノールで示されるような光学活性環状2級アミンを例示することができる。

これらの光学活性アミンはR体、S体何れの立体配置を有してもよい。

又、このような誘導体形成については、対応する上のべたカルボン酸とアミンからのアミド形成反応であるので、常法により容易に行われる。

即ち、カルボン酸の酸ハライドとアミンとから脱ハロゲン化水素による方法、ジシクロヘキシルカルボジイミドで代表されるような脱水剤によるカルボン酸とアミンからの反応、カルボン酸を一旦p-ニトロフェニルエステルのように活性エステルに変性された後、アミンとの脱アルコール反応などを用いることができる。

かくして得られる芳香族共役カルボン酸の光学活性アミドは、結晶の形態をとり形成性に優れ、結晶形態そのまま、あるいは、固溶体として各種素子に賦形化することが可能であり、非線形光学応用分野に適用することができるが、とりわけ本誘導体は、有機溶剤に対する溶解性が良好であり、賦形性に優れている点に特徴がある。

以下に実施例を用いて本発明を更に詳しく説明する。

#### 合成例1

2-シアノ-5-(4-ジメチルアミノフェニル)-2,4-ペンタジエン酸(1)の合成

2.55gの水酸化ナトリウムの100 ml水溶液にシアノ酢酸メチル5.97gを加え、更に攪拌下にp-ジメチルアミノシンナモイルアルデヒド9.55gを加えて85℃に加熱し、40時間攪拌を継続する。反応終了後、12Nの塩酸50mlを加えて固体を回収する。この固体をエタノールで再結晶を2回繰り返して目的物6.38gを得た。融点218～219℃、元素分析値C68.40%、H5.88%、N11.30%であり、計算値C69.63%、H5.84%、N11.56%と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル：2216 $\text{cm}^{-1}$ にCN基、1673 $\text{cm}^{-1}$ にCOOH基、1615, 1586, 1551 $\text{cm}^{-1}$ にベンゼン環、並びに共役二重結合の存在を認めた。NMRスペクトルには、3.08ppmにメチル基による吸収、6.80, 7.60ppmにベンゼン環に基づくA,B型吸収を認めた。エタノール中 $\lambda_{\text{max}}$ は、440nmであった。

#### 合成例2

##### 2-シアノ-3-(4-ジメチルアミノフェニル)-2-プロペン酸(2)の合成

#### 2,4-ペンタジエン酸(3)の合成

p-メトキシシナレンとオキシ三塩化リンとから得られる(J. Amer. Chem. Soc., 78, 3209 (1956)記載の方法に準拠) p-メトキシシナナムアルデヒド(融点45.5℃)16.2g並びに、水酸化ナトリウム4.8g、及びシアノ酢酸メチル11.3gを用いて、合成例(1)と全く同じ方法で合成した。エタノールからの再結晶により収率69%で融点240℃の針状結晶を得た。元素分析値C68.11%、H4.81%、N6.10%となり、計算値C68.10%、H4.85%、N6.11%と良い一致を示した。NMRスペクトルには、3.83ppmにメチル基、7.02～7.64ppm付近にダブルットのベンゼン環、7.09, 7.59, 8.06ppmに-CH=に基づくピークを認めた。エタノール中の $\lambda_{\text{max}}$ は、372nmであった。

#### 合成例4

##### 2-シアノ-3-(3,4-メチレンジオキシフェニル)-2-プロペン酸(4)の合成

3,4-(メチレンジオキシ)ベンザルデヒド

13.77gの水酸化ナトリウムの400 ml水溶液にシアノ酢酸メチル34.80gを溶解させた後、窒素雰囲気下にp-ジメチルアミノベンズアルデヒド34.01gを加え、エタノール200 mlを加えて均一溶液とする。環流下、51時間攪拌を続けた後、12規定塩酸に反応液を加え沈澱を得る。この固体を、メタノール/エタノール混合液で再結晶を2回繰り返して13.51gの針状結晶を得た。NMRスペクトルには、3.08ppmにメチル基、6.84～6.82ppm、及び7.93～7.95ppmにそれぞれダブルットのベンゼン環、8.25ppmに-CH=に基づくピークを認めた。

収率37%、融点226～228℃、元素分析値C66.82%、H5.56%、N12.76%となり、計算値C66.14%、H5.60%、N12.96%と良い一致を示した。エタノール中の $\lambda_{\text{max}}$ は、399nmであった。

#### 合成例3

##### 2-シアノ-5-(4-ジメトキシフェニル)-

30.32gを14.20gの水酸化ナトリウムとシアノ酢酸メチル33.75gを含む水溶液に加え、95℃で16時間攪拌を継続する。反応終了後、希塩酸水溶液に加え、淡黄色の固体を得た。

この固体を、エタノールを用いて再結晶し、融点233℃の結晶を得た。このものの元素分析値C61.01%、H3.21%、N6.37%であり、計算値C60.83%、H3.26%、N6.45%と良い一致を示した。

赤外吸収スペクトルは、波数2224 $\text{cm}^{-1}$ に-CNの、1677 $\text{cm}^{-1}$ に-COO-の、1575 $\text{cm}^{-1}$ 、1293 $\text{cm}^{-1}$ に共役系の吸収が認められた。又、NMRスペクトルには、-CH<sub>2</sub>- (6.19ppm s)、-CH= (8.22ppm s)、ベンゼン環に基づく-H (7.12, 7.63, 7.68ppm)が観測された。

#### 合成例5

##### 2-シアノ-3-(3,4-ジメトキシフェニル)-2-クロロベン酸(5)の合成

9.19gの水酸化ナトリウムの150 ml水溶液にシ



アノ酢酸メチル20.50gを加え、更に攪拌下に3,4-ジメトキシベンツアルデヒド、25.38gを加えて85℃に加熱し、40時間攪拌を継続する。反応終了後、12Nの塩酸50mlに加えて固体を回収する。この固体をエタノールで再結晶を2回繰り返す目的物19.84gを得た。融点206.13℃、元素分析値C 61.94%、H 4.78%、N 6.04%であり、計算値C 61.79%、H 4.76%、N 6.01%と良い一致を示した。

赤外吸収スペクトル：2221 $\text{cm}^{-1}$ にCN基、1716 $\text{cm}^{-1}$ にCOOH基、1596, 1573, 1512 $\text{cm}^{-1}$ にベンゼン環、並びに共役二重結合の存在を認めた。NMRスペクトルには、3.97~4.01ppmにメチル基による吸収、7.00, 7.55, 7.88ppmにベンゼン環に基づくABX型吸収を認めた。エタノール中の $\lambda_{\text{max}}$ は、353nmであった。

#### 合成例6

##### 2-シアノ-3-(2,4-ジニトロフェニル)-2-プロペン酸(6)の合成

3,4-ジメトキシベンツアルデヒドの代わりに、2,4-ジニトロベンツアルデヒドを用いる以外は、合成例5とまったく同様に、2-(2,4-ジニトロフェニル)-1-シアノ-1-プロペン酸(6)を得た。融点210℃で、元素分析値C 46.00%、H 1.98%、N 16.03%であり、計算値C 46.53%、H 1.92%、N 15.97%と良い一致を示した。

#### 合成例7

##### 2-シアノ-5-(3,4-ジメトキシフェニル)-2,4-ペンタジエン酸(7)の合成

3,4-ジメトキシベンツアルデヒドをオキシ3塩化リンと反応させて得られた、2-(3,4-ジメトキシフェニル)-1-ホルミル-1-プロペン酸を出発原料にして、合成例1とまったく同じようにして、4-(3,4-ジメトキシフェニル)-1-シアノ-1,3-ペンタジエン酸(7)の結晶、融点190℃を得た。元素分析値C 64.00%、H 5.15%、N 5.62%であり、計算値C 64.85%、H 5.06%、N 5.40%と良い一致を示した。

#### 合成例8~14

これまでに述べた方法で、対応するアルデヒドとシアノ酢酸メチルを用いて、表1に示す化合物(8)~(14)を合成した。

表 1 芳香族系導体の合成

化合物 番号	構 造	元素分析 (炭素、水素、窒素P:Found / C:Calcd)	融 点 (°C)	$\lambda_{\max}$ (nm)
8	p-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=C(CN)COOH	P 54.91 2.93 12.80 / C 55.05 2.75 12.84	208	302
9	p-CH <sub>3</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=C(CN)COOH	P 65.10 4.64 6.71 / C 65.02 4.96 6.89	229	320
10	H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=C(CN)COOH	P 69.58 4.36 8.03 / C 69.35 4.08 8.09	210	295
11	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-CH=C(CN)COOH	P 72.50 4.60 7.01 / C 72.34 4.56 7.04	212	320
12	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH=CH-CH=CH-CH=C(CN)COOH	P 74.75 4.88 6.35 / C 74.64 4.93 6.22	238	360
13	m-CH <sub>3</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=C(CN)COOH	P 70.69 6.67 12.37 / C 71.18 6.88 12.46	166	296
14	p-C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH=C(CN)COOH	P 73.55 8.55 4.15 / C 73.43 8.53 4.08	82	-

$\lambda_{\max}$  の測定はメタノール中で実施

## 合成例 15

トランス, トランス, トランス, 2-シアノ-7-(n-ペンチル)-2,4,6-ヘプタトリエン-1-カルボン酸(15)の合成

トランス, トランス-2,4-デカジエナル 14.85gを、6.87gの水酸化ナトリウム、及び 16.40gのシアノ酢酸メチルを含む150 mlの水溶液に加え、100℃にて16時間加熱撹拌を継続する。反応終了後、過剰の塩酸水溶液に投入し粘調な固体を得た。これを、n-ヘキサンから再結晶し、融点98~102℃の結晶を得た。この結晶の元素分析値は、C70.00%、H7.75%、N6.27%であり、計算値のC71.19%、H7.83%、N6.39%と良い一致を示した。赤外吸収スペクトルは、波数2211 cm<sup>-1</sup>に-C≡Nの、1609 cm<sup>-1</sup>に-COO-の、1561 cm<sup>-1</sup>、996 cm<sup>-1</sup>に共役系の吸収が認められた。又、NMRスペクトルには、-CH=CH- (6.25~7.95ppm)、及び長鎖CH<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub>-基の吸収が0.85~2.2ppmに認められ、積分強度も計算値と一致した。

## 合成例 16

トランス, トランス 2-シアノ-5-(n-ヘプチル)-2,4-ペンタジエン酸(16)の合成

トランス 2-デセナールを出発原料にする以外には実施例1と同じようにして、合成、精製を行い結晶を得た。元素分析値は、C71.20%、H8.90%、N6.17%であり、計算値のC70.55%、H8.67%、N6.33%と良い一致を示した。

## 合成例 17

2-シアノ-3-(2-チエニル)-1-プロペン酸(17)の合成

水酸化ナトリウム20.97g、シアノ酢酸メチル 46.11gを含む160 ml水溶液にチオフェン 2-カルボキシアルデヒド40.08gを加え、90℃にて9時間加熱撹拌を行う。反応終了後、過剰の塩酸に加え、固体を回収する。これをエタノールで再結晶し、針状結晶を得た。融点234℃であり、元素分析値は、C53.63%、H2.69%、N7.80%、S17.70%であり、計算値C53.61%、H2.82%、

N 7.82%, S 17.89 %と良い一致を示した。NMRでは、7.34ppm、8.02ppm、及び8.17ppm にチオフェン環のプロトン、8.55ppm にβ位のプロトンを観察した。エタノール中λ<sub>max</sub> は、335nmであった。

#### 合成例 18

##### 2-シアノ-3-(3-チエニル)-2-プロベノン酸(18)の合成

チオフェン 2-カルボキシアルデヒドの代わりに、チオフェン 3-カルボキシアルデヒドを用いて、合成例 1と同様に反応を行い、化合物(2)を得た。融点211℃、元素分析値は、C 53.73%、H 2.71%、N 7.73%、S 17.52%であり、計算値C 53.61%、H 2.82%、N 7.82%、S 17.89%と良い一致を示した。エタノール中λ<sub>max</sub> は307nmであった。

#### 合成例 19

##### 2-シアノ-3-(2-ピロール)-2-プロベ

#### 合成例 21

##### 2-シアノ-5-(2-フリル)-2,4-ペンタジエン酸(21)の合成

3-(2-フリル)アクロレン24.7gを用いる以外は、合成例 1と同様に反応を行い、化合物(5)を得た。この化合物の融点は220℃であり、元素分析値、NMRから構造が確認された。エタノール中λ<sub>max</sub> は368nmであった。

#### 合成例 22

##### 2-シアノ-7-(2-フリル)-2,4,6-ヘプタトリエン酸(22)の合成

5-(2-フリル)-2-シアノ-2,4-ペンタジエン酸(21)を合成例 3で示されたオキシ三塩化リンでの酸化反応で得られたアルデヒドを原料にして、合成例 21と同様にして合成した。NMRスペクトルより、トランス構造であることを認めた。

#### 合成例 23

##### ノン酸(19)の合成

シアノ酢酸メチル36.93gと水酸化ナトリウム16.94gを水260 mlに溶解させた後、ピロール 2-カルボキシアルデヒド23.80gを添加、95℃で30時間加熱攪拌後、塩酸に添加、生成する固体をエタノール/メタノール混合溶媒で再結晶し、融点213℃の結晶を得た。この固体の元素分析値は、C 59.34%、H 3.82%、N 17.26%であり、計算値C 59.25%、H 3.73%、N 17.28%と良い一致を示した。

#### 合成例 20

##### 2-シアノ-3-(2-フリル)-2-プロベノン酸(20)の合成

フルフラールを用いる以外は、合成例 1と同様に合成反応を行い、化合物(4)を得た。融点219℃。この固体の元素分析値は、C 59.02%、H 2.95%、N 8.53%であり、計算値C 58.89%、H 3.10%、N 8.59%と良い一致を示した。エタノール中λ<sub>max</sub> は330nmであった。

##### 2-シアノ-3-(3-インドリル)-2-プロベノン酸(23)の合成

インドール 3-カルボキシアルデヒド21.34g、水酸化ナトリウム9.47g、シアノ酢酸メチル23.46gを用いて合成例 1と同様の反応を行い、収率33.5%で淡黄色フレーク状結晶を得た。融点230℃。この固体の元素分析値は、C 68.33%、H 3.77%、N 13.29%であり、研鑽地C 67.92%、H 3.80%、N 13.20%と良い一致を示した。エタノール中λ<sub>max</sub> は378nmであった。

#### 実施例

##### (第2高調波発生強度の評価)

第2高調波の発生の測定については、エス・ケー・クルツ(S. K. Krutz)等によるジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス(J. Appl. Phys.) 39 巻3798頁(1968年刊)中に記載されている方法に準拠して、本発明の化合物の粉末に対して行った。入射線源としては、Nd: YAGレーザ(2kW/2Hzパルス)の1.06μの光線を使用、

ガラスセル中に充填した粉末サンプルに照射し、入射波をフィルターで除去し、更に入射光強度の影響を避けるために、セル表面の法線方向より $55^\circ$ の方向に発生した緑色光の強度を検知することにより行った。比較用のサンプルとして、予め粉碎し、粒径分別した粒径 $50\sim 90\mu$ の尿素粉末、あるいは $m$ -ニトロアニリンの粉末を用いた。レーザ光耐性については、レーザ光をサンプルに照射し、照射前後の外形変化を目視観測することで行った。一般に、基本性能の測定には、レーザ光強度が強いために、非焦点位置で行った。

#### 実施例 1

合成例 1 で得られたカルボン酸 (1) 2.39g をテトラヒドロフラン 150 ml に溶解させ、攪拌下に  $L-(-)-1$ -フェニルエチルアミン 1.18g を加えた。瞬時に沈澱が発生し、これを濾過して、橙赤色固体 3.16g を回収した。この固体をエタノール/メタノール混合溶媒で再結晶し、針状結晶 2.16g を得た。この結晶の元素分析値 C 72.70 %、

H 6.68%、N 11.63 % であり、カルボン酸 (1) とフェニルエチルアミンが 1 : 1 で塩形成を仮定した計算値 C 72.09 %、H 6.95%、N 11.56 % と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル:  $2400\sim 3200\text{cm}^{-1}$  にカルボキシレートが認められ、カルボン酸 (1) では、 $1673\text{cm}^{-1}$  に吸収のあった  $\text{COOH}$  基は、 $1620\text{cm}^{-1}$  付近にシフトし、塩の存在を認めた。NMR スペクトルには、カルボン酸 (1) に帰属できる 2.95ppm にメチル基による吸収、6.74 $\sim$ 7.50ppm にベンゼンの吸収を認めると共に、1-フェニルエチルアミンのメチル基による吸収を 1.50ppm に認めた。吸収強度の相対比は、2 : 1 となり、元素分析からのカルボン酸/アミンの 1 : 1 の塩が確認された。また、この塩のエタノール中の  $\lambda_{\text{max}}$  は、420nm であり、対応するカルボン酸 (1) のそれに比べて 20nm 低波長変化していることが認められた。このものの融点は 188 $^\circ\text{C}$  であり、メタノール中での Na-D 線での旋光度  $[\alpha]_D$  は -15 度であった ( $c=0.597$ )。この粉末に Nd-YAG レーザの  $1.06\mu$  の光を照射し、第 2

高調波発生能を調べたところ、 $m$ -ニトロアニリンの約 3 倍の強度を示した。

#### 実施例 2

合成例で示されるカルボン酸 (12) を用いて、実施例 1 と同様に、THF 溶液中で  $L-(-)-1$ -フェニルエチルアミンとの塩形成を行った。時間と共に結晶が析出した。この結晶をメタノール/エタノール混合溶媒で再結晶し、融点 172 $^\circ\text{C}$  の淡黄色の結晶を得た。この結晶の元素分析値 C 75.98 %、H 6.18%、N 8.06% であり、カルボン酸 (12) とフェニルエチルアミンが 1 : 1 で塩形成を仮定した計算値 C 76.26 %、H 6.41%、N 8.09% と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル:  $2400\sim 3200\text{cm}^{-1}$  に幅広いカルボキシレートの吸収並びに、カルボン酸 (12) では、 $1673\text{cm}^{-1}$  に吸収のあった  $\text{COOH}$  基は、 $1620\text{cm}^{-1}$  付近にシフトし、塩の存在を認めた。

NMR スペクトルは、カルボン酸とアミンの 1 : 1 塩を示唆する積分強度を与えた。メタノール

中での Na-D 線での旋光度  $[\alpha]_D$  は +0.97 度であった ( $c=0.597$ )。

この塩のエタノール中の  $\lambda_{\text{max}}$  は 355nm であり、対応するカルボン酸 (1) のそれに比べて 5nm 低波長変化していることが認められた。この粉末に Nd-YAG レーザの  $1.06\mu$  の光を照射し、第 2 高調波発生能を調べたところ、 $m$ -ニトロアニリンの約 1.8 倍の強度を示した。

#### 実施例 3 $\sim$ 12

実施例 1 と同様の手法で、各種カルボン酸の光学活性アミン塩の形成と第 2 高調波発生強度について以下の表 2 にまとめた。

表 2

Exam.	カルボン酸 アミン	融 点 (°C)	元素分析値 (実測値/計算値)	旋光度 [ $\alpha$ ] <sub>D</sub>	$\lambda_{\max}$ (nm)	SHG能 (対m-NA)
3	11 PEA	147	C: 74.92 %, H: 6.14%, N: 8.77 % (C: 74.96 %, H: 6.30%, N: 8.74 %)	-2.01	325	1.2
4	2 PEA	177	C: 70.69 %, H: 6.67%, N: 12.37 % (C: 71.18 %, H: 6.88%, N: 12.46 %)	-0.33	385	0.4
5	9 PEA	136	C: 69.96 %, H: 6.04%, N: 8.61 % (C: 70.34 %, H: 6.23%, N: 8.64 %)	-0.88	320	0.3
6	10 PEA	164	C: 72.82 %, H: 5.98%, N: 9.58 % (C: 74.45 %, H: 6.26%, N: 9.65 %)	-0.73	288	0.1
7	13 PEA	149	C: 70.41 %, H: 6.23%, N: 8.62 % (C: 70.34 %, H: 6.23%, N: 8.62 %)	--	285	0.3
8	5 PEA	207	C: 67.74 %, H: 6.12%, N: 7.94 % (C: 67.77 %, H: 6.27%, N: 7.91 %)	--	333	0.2
9	4 PEA	176	C: 67.79 %, H: 5.37%, N: 8.21 % (C: 67.43 %, H: 5.37%, N: 8.28 %)	--	337	0.3
10	8 PEA	154	C: 63.31 %, H: 4.78%, N: 12.25 % (C: 63.70 %, H: 7.94%, N: 12.38 %)	+2.35	302	0.1
11	23 PEA	175	C: 71.90 %, H: 5.64%, N: 12.52 % (C: 72.04 %, H: 5.76%, N: 12.61 %)	--	358	0.1
12	20 PEA	150	C: 67.90 %, H: 5.64%, N: 9.52 % (C: 67.58 %, H: 5.68%, N: 9.85 %)	--	320	0.2

PEA: L-(-) - フェネチルアミン

## 実施例 13

合成例4で得られたカルボン酸(4) 0.67g をテトラヒドロフラン7mlに溶解させ、これに光学活性のR-(-) -  $\alpha$ -ナフチルエチルアミン0.92gを加えた。

発生する固体を濾過し、エタノールで再結晶した。融点171°C、NMRスペクトルは、カルボン酸(A)の吸収ピークと $\alpha$ -ナフチルエチルアミンの吸収ピークの積分強度比は、1:1となっており、元素分析値はC71.55%、H5.20%、N7.21%であり、カルボン酸とアミンの1:1の塩形成を考えた計算値のC71.55%、H5.26%、N7.20%と良い一致を示した。このようにして得られた結晶を細粉化し、第2高調波の発生を検討したところ、尿素有約1.5倍の発光を示すことが確認された。

## 実施例 14

合成例1で得られたカルボン酸(1) 0.93g をテトラヒドロフラン10mlに溶解し、それにS-

(-) - 1 - ( $\alpha$ -ナフチル)エチルアミン0.70gを加えた。生成する固体を回収し、テトラヒドロフランで十分洗浄して、乾燥後、融点171°Cの結晶を得た。このサンプルのメタノール中の旋光度[ $\alpha$ ]<sub>D</sub>は、-30.0度(C=0.04)、 $\lambda_{\max}$  = 421nmであり、実施例1の最大吸収波長にほぼ一致した。この結晶の第2高調波発生能力は、尿素有3.9倍であり、更にこの結晶粉末を長時間レーザ光に曝しても見かけ状の損傷は認められなかった。

## 実施例 15~19

実施例14と同様の方法で、各種カルボン酸の光学活性アミン塩を作成し、第2高調波発生能を調べた。

実施例	カルボン酸	光学活性アミン	第2高調波発生能 <sup>1)</sup>
15	合成例 5	1-フェニル-1-メチル アミン	1.5
16	合成例 7	1-アミノフェネチル アミン	5.0
17	"	1-( $\alpha$ -ナフチル) エチルアミン	3.5
18	合成例 5	1-アミノフェネチル アミン	2.0
19	"	1-フェニル-2- アミノプロパン	2.5

1) 対尿素粉末

## 実施例 20

合成例 17 で得られたチオフエン含有カルボン酸 (17) 1.54g をテトラヒドロフラン 40ml に溶解し、それに光学活性の R-(-)-1-アミノフェネチルアミン 1.46g を加えた。析出する固体を回収した。エタノールで再結晶し、融点 171℃

S 10.57 % であり、カルボン酸のアミン塩であると仮定した計算値 C 63.97 %、H 5.38 %、N 9.33 %、S 10.17 % と良い一致を示した。また、NMR スペクトルは、合成例 18 のカルボン酸とフェネチルアミンの吸収ピークの成分強度比が 1 : 1 になっていることが確認された。この結晶の第 2 高調波発生能力は、尿素の 3 倍であった。このサンプルのエタノールの最大吸収波長は 322nm であった。

## 実施例 22

合成例 21 で得られたカルボン酸 (21) 0.99g をテトラヒドロフラン 40ml に溶解し、それに光学活性の R-(-)-1-アミノフェネチルアミン 0.78g を加えた。n-ヘキサンを添加して、析出する固体を回収した。エタノールで再結晶し、融点 121℃ (分解点) の結晶を得た。この結晶の元素分析値は、C 69.55 %、H 5.95 %、N 9.00 % となり、合成例カルボン酸 (21) の光学活性アミン塩の計算値 C 69.65 %、H 5.86 %、N 9.03 % と良い

(分解点) の結晶を得た。この結晶の元素分析値は、C 63.85 %、H 5.15 %、N 9.30 %、S 10.40 % であり、カルボン酸の 1 : 1 のアミン塩であると仮定した計算値 C 63.97 %、H 5.38 %、N 9.33 %、S 10.17 % と良い一致を示した。また、NMR スペクトルは、合成例 17 のカルボン酸とフェネチルアミンの吸収ピークの積分強度比が 1 : 1 になっていることが確認された。最大吸収波長は、322nm であり、この結晶を細粉化して第 2 高調波発生を測定したところ、尿素の 2 倍程度の緑色の発色が観測された。

## 実施例 21

合成例 18 で得られた 3-置換チオフエンカルボン酸 (18) 1.51g をテトラヒドロフラン 20ml に溶解し、それに R-(-)-1-アミノフェネチルアミン 1.20g を加えた。生成する固体を回収し、テトラヒドロフランで十分洗浄して、乾燥後、融点 169℃ (分解) の結晶を得た。この結晶の元素分析値は、C 63.82 %、H 5.07 %、N 9.31 %、

一致を示した。Nd-YAG レーザの光で、尿素の 5 倍程度の発光が観測された。このサンプルのエタノール中の最大吸収波長は 350nm であった。

## 実施例 23

合成例 12 で得られたトリエンカルボン酸 (12) 3.20g をテトラヒドロフラン 50ml に溶解させ、攪拌下に R-(-)-2-アミノ-1-ブタノール 2.50g を加えた。瞬時に沈澱が発生し、これを濾過して黄色固体 3.00g を回収した。この固体をエタノール/メタノール混合溶媒で再結晶し、針状結晶 2.1g を得た。このものの融点は 187℃ であり、メタノール中での Na-D 線での旋光度は -16 度であった。本サンプルのメタノール中の吸収極大は、355nm であった。

この粉末の第 2 高調波発生能を調べたところ、尿素の 33 倍の強度を示した。

## 実施例 24 ~ 42

実施例 23 と全く同様に、各種カルボン酸と光

学活性アルコールアミンとの造塩反応を行い、得られた結晶の第2高調波発生能を測定した。

実施例	カルボン酸	光学活性アミン塩基	SHG 発生能 <sup>1)</sup>
24	23	1-アミノ-2-プロパノール	3.0
25	1	2-アミノ-1-ブタノール	6.9
26	2	"	1.8
27	10	"	1.2
28	2	1-アミノ-2-プロパノール	30.0
29	10	"	1.1
30	1	"	26.0
31	12	"	1.1
32	2	2-アミノ-1-プロパノール	0.5
33	10	"	0.2
34	12	2-アミノ-1-(p-ニトロフェニル)-1,3-プロパンジオール	0.7
35	12	2-ジメチルアミノ-1-フェニル-1-ベンジル-1-プロパノール	0.6
36	17	2-アミノ-1-ブタノール	3.0

タノール溶液中での吸収極大は370nmであった。ひょうそ以外の比較に用いた2-メチル-4-ニトロアニリンの粉末が、本測定条件で融解、炭化するのに対して、本サンプルは発光性の経時変化は認められず、良好な耐光損傷性のあることが認められた。

#### 実施例 4 4

実施例 4 3で、光学活性アミンとして、R-(-)-1-アミノ-2-プロパノールを用いる以外は、全く同様にアミン塩を形成させた。この塩の第2高調波発生能は、尿素の約4倍であり、長時間レーザー光に曝しても発光能の経時変化は認められず、高い光損傷性が認められた。

#### 実施例 4 5

実施例 4 3で、カルボン酸を合成例(5)で得られた、ジメトキシ化合物(5)を用いて同様の造塩を行い長時間のレーザー光に曝したが、発光能は変化せず、耐損傷性の良好なことが認められた。

実施例	カルボン酸	光学活性アミン塩基	SHG 発生能 <sup>1)</sup>
37	17	2-アミノ-1-プロパノール	1.5
38	4	"	1.3
39	20	"	3.8
40	20	2-アミノ-1-ブタノール	5.0
41	21	"	3.6
42	19	"	3.2

#### 実施例 4 3

合成例 7 に示されたジメトキシ置換共役カルボン酸(7) 0.89g を、THF 10ml に溶解させ、これに右旋性のR-(-)-2-アミノ-1-ブタノール0.42g を得た。析出する沈澱を濾過、エタノールで再結晶し、融点130.5℃の白色結晶を得た。この固体のNMRスペクトルは、対応するカルボン酸とアミンがモル比で1:1と形成されていることを示唆する積分強度が得られた。この結晶を細粉化して、第2高調波を測定したところ尿素の5.8倍の発光能が観測された。このサンプルのエ

#### 実施例 4 6

1-フェニルアラニンエチルエステル塩酸塩2.30g を50mlのエーテルに懸濁させる。これにトリエチルアミン0.96g を添加し、水30mlを加える。上澄みのエーテル相を10ml採取した。この溶液を予め作成してある上記カルボン酸(1) 0.26g のTHF 6ml溶液に添加した。時間と共に針状結晶が得られた。この結晶の分解点は、180℃であった。この結晶粉末の第2高調波発生能を調べたところ、尿素の15倍の強度を示した。

#### 実施例 4 7

L-バリンメチルエステル塩酸塩3.30g を50mlエーテルに懸濁し、トリエチルアミン1.89g を添加し、L-バリンメチルエステルのエーテル溶液を得た。別途作成した上記カルボン酸(2) 0.12g の10mlのTHF溶液に添加し針状結晶を回収した。この結晶粉末の第2高調波発生能を調べたところ、表その3倍の強度を示した。

## 実施例 48~64

実施例 1、2 と同様各種カルボン酸の  $\alpha$ -アミノ酸エステルのアミン塩をもとめて、その第 2 高調波発生能を調べた。結果を表に示した。

実施例	カルボン酸	光学活性アミン塩基	SHG 発生能 <sup>1)</sup>
48	10	L-フェニルアラニンエステル	16
49	12	"	10
50	8	"	5
51	10	"	7
52	13	"	5
53	15	"	4
54	19	"	4
55	1	L-バリンメチルエステル	12
56	11	"	15
57	14	"	4
58	12	"	18
59	16	"	3
60	1	D-フェニルグリシンメチルエステル	10

り、計算値 C 79.44 %、H 6.00 %、N 9.26 % と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル:  $3364\text{cm}^{-1}$  に  $\text{-NH-}$  基、 $2216\text{cm}^{-1}$  に  $\text{CN}$  基、 $1649\text{cm}^{-1}$  及び  $1522\text{cm}^{-1}$  にアミド I, II の存在を認めた。ジオキサン中の  $\lambda_{\text{max}}$  は  $336\text{nm}$  であった。

この結晶の第 2 高調波発生能を調べたところ、尿素の 11 倍の強度が観測、また、長時間のレーザ光の照射にも殆んど変化が認められなかった。

## 実施例 66

S-(-)-フェネチル 2-シアノ-7-フェニル-2,4,6-ヘプタトリエン酸アミド (33) の合成

化合物 (12) を、塩化チオニルと加熱処理することにより得られた化合物 (11) の酸クロライド (融点  $143^\circ\text{C}$ )  $1.79\text{g}$  を、S-(-)-フェネチルアミン  $1.06\text{g}$ 、ピリジン  $0.70\text{g}$  を溶解した THF  $30\text{ml}$  に激しく攪拌しながら加えた。反応終了後、大量の水に反応物を加え、析出する沈澱を濾過、再結晶して結晶  $1.6\text{g}$  を得た。

融点  $128^\circ\text{C}$ 、元素分析値 C 80.74 %、H 6.20 %、

実施例	カルボン酸	光学活性アミン塩基	SHG 発生能 <sup>1)</sup>
61	9	D-フェニルグリシンメチルエステル	5
62	7	"	11
63	1	$\alpha$ -N-ベンゾイル-L-アルギニンエステル	8
64	7	"	3

## 1) 耐尿素比較値

## 実施例 65

S-(-)-フェネチル 2-シアノ-5-フェニル-2,4-ヘンタジエン酸アミド (32) の合成

化合物 (11) を、塩化チオニルと加熱処理することにより得られた化合物 (11) の酸クロライド  $3.3\text{g}$  を、S-(-)-フェネチルアミン  $1.8\text{g}$ 、トリエチルアミン  $5\text{g}$  を溶解したジオキサン  $20\text{ml}$  に激しく攪拌しながら加えた。室温で 3 時間攪拌の後、大量の水に反応物を加え、析出する沈澱を濾過、再結晶して、黄色針状結晶  $2.7\text{g}$  を得た。融点  $117^\circ\text{C}$ 、元素分析値 C 79.50 %、H 6.05 %、N 9.30 % であ

N 8.66 % であり、計算値 C 80.44 %、H 6.15 %、N 8.53 % と良い一致を示した。赤外吸収スペクトル:  $3360\text{cm}^{-1}$  に  $\text{-NH-}$  基、 $2216\text{cm}^{-1}$  に  $\text{CN}$  基、 $1649\text{cm}^{-1}$  及び  $1522\text{cm}^{-1}$  にアミド I, II の存在を認めた。エタノール中の  $\lambda_{\text{max}}$  は、 $370\text{nm}$  であった。

NMR スペクトルでは、フェネチル基のメチル基が、 $1.57\text{ppm}$  に、 $\text{-CH=}$  に基づく吸収が  $7.99$ 、 $6.79\sim 7.05$ 、 $6.82\text{ppm}$  に観測され、構造を確認した。

この結晶の第 2 高調波発生能を調べたところ、尿素の 1.1 倍の強度が観測、また、長時間のレーザ光の照射にも殆んど変化が認められなかった。

## 実施例 67

S-(-)- $\alpha$ -ナフチルエチル 2-シアノ-7-フェニル-2,4,6-ヘプタトリエン酸アミド (34) の合成

化合物 (12) と S-(-)- $\alpha$ -ナフチルエチルアミンの当量混合物の乾燥 THF 溶液に、ジシクロヘキシルカルボジイミドを加え、一晚攪拌を



行い析出するジシクロヘキシル尿素を分別したのち母液を濃縮、これをエタノール／メタノール混合液から再結晶し、白色固体を得た。融点100℃であり、赤外吸収スペクトル：3360 $\text{cm}^{-1}$ に $\text{—NH—}$ 基、2220 $\text{cm}^{-1}$ に $\text{CN}$ 基、1650 $\text{cm}^{-1}$ 及び1522 $\text{cm}^{-1}$ にアミドI、IIの存在を認めた。

この結晶の第2高調波発生能を調べたところ、尿素の4倍の強度が観測、また、長時間のレーザー光の照射にも殆んど変化が認められなかった。

#### 実施例68～72

各種カルボン酸と光学活性アミンから、表3に示される光学活性酸アミドを得た。

表 3 光学活性酸アミド

化合物 番号	カルボン酸成分	アミン 成分	合成法	融 点 (℃)	SHG
68	$p\text{—NO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH=C(CN)COOH}$	PRO	DCC	135	W
69	$p\text{—CH}_3\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—CH=C(CN)COOH}$	S-( $-$ )PEA	CL	126	S
70	$H\text{—C}_6\text{H}_4\text{—CH=C(CN)COOH}$	R-( $-$ ) $\alpha$ BA	CL	98	W
71	$p\text{—CH}_3\text{—O—C}_6\text{H}_4\text{—CH=CH—CH=C(CN)COOH}$	〃	〃	140	S
72	$C_6H_5\text{—CH=CH—CH=CH—CH=C(CN)COOH}$	S-( $-$ )PEA	DCC	158	S

PRO : L-プロリノール

S-( $-$ )PEA : S-( $-$ )-フェネチルアミン

R-( $-$ ) $\alpha$ BA : R-( $-$ )-2-アミノ-1-ブタノール

DCC : ジシクロヘキシルカルボジイミド法 (実施例67準拠)

CL : 酸クロライド法 (実施例66準拠)

W : 弱い発光 (緑色観測)

S : 強い発光

特許出願人 帝人株式会社  
代理人 弁理士 前田 純 博

